

**PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER**

**Publication number:** JP7157512  
**Publication date:** 1995-06-20  
**Inventor:** URATA HISAO; OSHIKI TOSHIYUKI; AOSHIMA NORIYUKI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
**- international:** **C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00  
**- European:**  
**Application number:** JP19930306500 19931207  
**Priority number(s):** JP19930306500 19931207

Report a data error here

**Abstract of JP7157512**

**PURPOSE:**To obtain an alpha-olefin oligomer in high yield and selectivity while suppressing the formation of polymer having high molecular weight by using a catalyst system composed of a combination of specific compounds. **CONSTITUTION:**An alpha-olefin oligomer (preferably mainly 1-hexene) is produced by oligomerizing an alpha-olefin (preferably ethylene) in the presence of a chromium- based catalyst system consisting of a combination of at least (i) a chromium compound, (ii) an amine or a metal amide, (iii) an alkylaluminum compound and (iv) a compound of formula I or formula II (M<1> and M<2> are a group IIIB, IVB, V, VIB element of the Periodic Table; R<1> to R<7> are an inorganic group, an organic group, a negative atom, preferably H, a dialkylamino, a 1-20C alkoxy, an organic metalloid, a halogen, etc.; [L]<+> is a cation containing an element selected from the elements of the groups IA, VIIA, VIII, IB and IIIB to VIB of the Periodic Table).

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157512

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69 10/00	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平5-306500	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月7日	(72) 発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	押木 俊之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

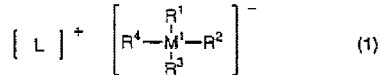
【目的】 工業的有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】 クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及び一般式 [L] + [M<sup>1</sup> R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>] 又は M<sup>2</sup> R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> で表される化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィン  
を低重合させて $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法  
において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化  
合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化  
合物、及び下記一般式(1)又は(2)で表される化合  
物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴と  
する $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【化1】



【化2】



(式中、 $M^1$ および $M^2$ は周期律表のⅠⅠⅠB族、ⅠⅤB  
族、ⅤB族およびⅤⅠⅠB族から選ばれる元素、 $R^1 \sim R^7$   
は有機基、無機基又は陰性原子、 $[L]^+$ は周期律表の  
ⅠA族、ⅤⅠⅠA族、ⅤⅠⅠⅠ族、ⅠB族及びⅠⅠⅠB  
族 $\sim$ ⅤⅠⅠB族から選ばれる元素を含むカチオンを示  
す。)

【請求項2】 一般式(1)及び(2)で表される化合  
物の $R^1 \sim R^7$ が水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数  
1 $\sim$ 20のアルコキシ基、炭素数6 $\sim$ 20のアリールオ  
キシ基、炭素数1 $\sim$ 20のアルキル基、炭素数6 $\sim$ 20  
のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキ  
ル基、炭素数1 $\sim$ 20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数  
1 $\sim$ 20のアシルオキシ基、炭素数1 $\sim$ 20のアルコキ  
シアリール基、炭素数1 $\sim$ 20のハロゲン置換アルコキ  
シアリール基、有機メタロイド基又はハロゲン原子から  
選ばれるものであり、 $R^1 \sim R^7$ はその2つ以上が互いに  
結合して環を形成していてもよい請求項1に記載の $\alpha$ -  
オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 一般式(1)で表される化合物のLが $M^3$   
、 $M^4 R^8 R^9$ 、 $E^1 R^{10} R^{11} R^{12}$ 又は $E^2 R^{13} R^{14} R^{15} R^{16}$   
で表されるものであり、 $M^3$ は周期律表のⅠA族、Ⅰ  
B族及びⅠⅠⅠB族から選ばれる元素、 $M^4$ はⅤⅠⅠA  
族及びⅤⅠⅠⅠ族から選ばれる元素、 $E^1$ は炭素原子、  
酸素原子又は硫黄原子、 $E^2$ は窒素原子又はリン原子を  
示し、 $R^8$ 及び $R^9$ はシクロペンタジエニル基、置換シク  
ロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基  
から選ばれる置換基であり、互いに結合して環を形成し  
ていてもよく、 $R^{10} \sim R^{16}$ は水素原子、ハロゲン原子、  
炭素数1 $\sim$ 20のアルキル基、炭素数6 $\sim$ 20のアリール  
基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、又は  
有機メタロイド基から選ばれるものである請求項1に記  
載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 アミン、アルキルアルミニウム化合物、及  
び一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む溶液  
中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物を導入する請求項

1から3のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の  
製造方法。

【請求項5】 アルキルアルミニウム化合物及び一般式  
(1)又は(2)で表される化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -  
オレフィン、クロム化合物、及びアミン又は金属アミ  
ドを導入する請求項1から3のいずれかに記載の $\alpha$ -オ  
レフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 クロム化合物、アミン又は金属アミド、  
及び一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む溶  
液中に、 $\alpha$ -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合  
物を導入する請求項1から3のいずれかに記載の $\alpha$ -オ  
レフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -  
オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求  
項1から6のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体  
の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合  
体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エ  
チレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低  
重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工  
業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関する  
ものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィン  
の低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機  
アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を  
使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-1  
8707号公報には、一般式 $MX_n$ で表され、クロムを  
含むⅤⅠA族の遷移金属化合物(M)とポリヒドロカル  
ビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、  
エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されてい  
る。

【0003】 また、特開平3-128904号公報に  
は、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と  
金属アルキル又はLewis酸とを予め反応させて得られた  
触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載  
されている。

【0004】 一方、ポリ $\alpha$ -オレフィンの製造方法およ  
び $\alpha$ -オレフィン二量体の製造方法として、本発明にお  
いて使用される一般式(1)又は(2)で表される化合  
物を含む触媒を用いる方法が知られている。

【0005】 例えば特開平4-328110号公報に  
は、(a)遷移金属化合物、(b)有機金属化合物及び  
(c)遷移金属化合物と反応してイオン性化合物を形成  
する化合物とからなる触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを反  
応させることにより、分子量の充分大きなポリ $\alpha$ -オレ  
フィンを製造出来ることが記載されている。

【0006】 また、特開平5-39229号公報には、

(A) 遷移金属化合物と(B)有機アルミニウム化合物及び(C)カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物を触媒として、環状炭化水素基を有する $\alpha$ -オレフィンと反応させることにより $\alpha$ -オレフィン二量体を製造出来ることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題があり、触媒成分として高価なポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドが大量に必要となる点も問題である。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

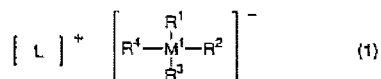
【0008】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒を使用すれば、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が非常に高活性に進行して1-ヘキセンの純度の高いヘキセンが生成するとの知見を得た。

【0010】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを低重合させて $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及び下記一般式(1)又は(2)で表される化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【化3】



【化4】



(式中、 $M^1$ および $M^2$ は周期律表のIIIB族、IVB族、VB族およびVIB族から選ばれる元素、 $R^1 \sim R^7$ は有機基、無機基又は陰性原子、 $[L]^+$ は周期律表のIA族、VIIA族、VIII族、IB族及びIIIB族~VIB族から選ばれる元素を含むカチオンを示す。)

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で

使用するクロム化合物は、一般式 $CrX_n$ で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっている。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式の中のnとしては2以上が好ましい。

【0012】有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、ケイ素置換アルキル基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシ基、 $\beta$ -ケトエステル基及びアミド基などが例示される。

【0013】炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラールキル基、シクロペンタジエニル基、アルキル基置換シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0014】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムのアルコキシ塩、カルボキシ塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、ハロゲン化物、または、アミド錯体、アルキル錯体、フェニル錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、ケイ素置換アルキル錯体であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフチネート、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオナート)、 $Cr(PhCOCHCOPh)_3$ (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、 $Cr(CH_3COCHCOOCH_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、 $(CH_3)_4Cr$ 、 $(CH_3)_2CrCl$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $(C_6H_5)Cr(CO)_3$ 、 $(CO)_5Cr(=CCH_3(OCH_3))$ 、 $(CO)_5Cr(=CC_6H_5(OCH_3))$ 、 $Cr_2Cr$ 、 $Cr_2CrCl_2$ (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(Cp^*CrClCH_3)_2$ 、 $Cp^*_2Cr$ (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、テトラキス(トリメチルシリル)クロムなどが例示される。

【0015】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0016】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミ

ン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0017】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0018】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0019】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{thiophene}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{thiophene}$ 等が挙げられる。

【0020】クロム化合物は、担体に担持して使用することも出来、担体としては $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 等の無機酸化物、 $\text{ZrPO}_4$ 、 $\text{AlPO}_4$ 等の無機リン酸塩、 $\text{MgCl}_2$ 等のハロゲン化マグネシウム等が挙げられるが、本発明においては、担体に担持せず、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明においては、特定の触媒成分の組み合わせからなるクロム系触媒が使用されるが、かかるクロム系触媒を使用すれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持せずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体

の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0021】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、あるいはこれらの混合物である。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。本発明においては、2級アミンが好適に使用され、特に、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロールが好適である。

【0022】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、あるいはこれらの混合物であり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIB族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。かかる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。本発明においては、2級のアミンから誘導される金属アミドが好適に使用され、特に、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。

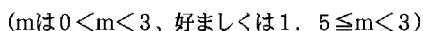
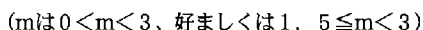
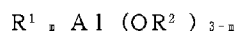
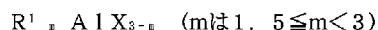
【0023】また、本発明において使用するクロム化合物とアミン又は金属アミドはあらかじめ以下に述べる前処理を行うことにより、例えばクロム-ピロリル結合を有するクロム化合物等に変換した後に用いてもよい。クロム-ピロリル結合を有するクロム化合物は、先に例示したクロム化合物とピロール又は金属ピロリドを溶媒中で反応させることにより得られる。金属ピロリドは、ピロール及びピロールの誘導体から合成されるものを指し、ピロール誘導体としては、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール等が挙げられ、金属としては、IA族、I

ⅠA族、ⅡB族およびⅣB族から選択される。好ましい金属ピロリドとしては、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド等が挙げられる。



【0025】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $m$ は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は  $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

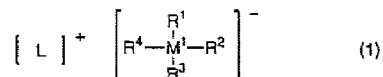
【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物として、例えば、下記一般式(4)で示されるトリアルキル※



【0028】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0029】また、本発明で使用する一般式(1)又は(2)で表される化合物は非配位性のルイス酸を含む化合物を意味し、

【化7】



【化8】



で表され、以下「化合物(1)又は(2)」を以て表すこととする。

【0030】式中、 $M^1$  および  $M^2$  は周期律表のⅡB族、ⅣB族、ⅥB族およびⅧB族から選ばれる元素であり、 $M^1$  および  $M^2$  としては特にB、Al、In等が好適に用いられる。

【0031】 $R^1 \sim R^7$  は有機基、無機基、又は陰性原子であり、水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコシアリール基、炭素数1～20のハロゲン置換アルコシアリ

\*【0024】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(3)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

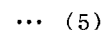
【化5】



※アルミニウム化合物、一般式(5)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(6)で示されるアルコシアルミニウム化合物、一般式(7)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の  $R^1$ 、 $X$  および  $R^2$  の意義は前記と同じである。

【0027】

【化6】



ール基、有機メタロイド基又はハロゲン原子等から選ばれるものであり、その2つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0032】 $R^1 \sim R^7$  としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリル基、2, 5-ジメチルピロリル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6- $t$ -ブチルフェノキシ基、ナフチルフェノキシ基、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、フェニル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、3- $t$ -ブチルフェニル基、2, 6-ジ- $t$ -ブチルフェニル基、ベンジル基、 $p$ -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 3, 5-トリメトキシフェニル基、2, 3, 4-トリメトキシフェニル基、3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2-トリフルオ

ロエトキシ) -1- (トリフルオロメチル) エチル) -5- (トリフルオロメチル) フェニル基、3, 5-ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) ) -1- (トリフルオロメチル) エチル) フェニル基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ペンタフルオロテルルオキシ基、F、Cl、Br、I等が挙げられる。

【0033】一般式(1)の[L]<sup>+</sup>は周期律表のIA族、VIIA族、VIII族、IB族及びIIB族～VIB族から選ばれる元素を含むカチオンを示す。Lは、M<sup>3</sup>、M<sup>4</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>、E<sup>1</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>又はE<sup>2</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>で表されるものであり、M<sup>3</sup>は周期律表のIA族、IB族及びIIB族から選ばれる元素、M<sup>4</sup>はVIIA族及びVIII族から選ばれる元素、E<sup>1</sup>は炭素原子、酸素原子又は硫黄原子、E<sup>2</sup>は窒素原子又はリン原子を示す。

【0034】M<sup>3</sup>としては特にLi、Na、K、Ag等、M<sup>4</sup>としては特にMn、Fe、Co、Ni等が好適に用いられる。

【0035】R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基から選ばれる置換基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の置換シクロペンタジエニル基の置換基は通常、炭素数が1～6のアルキル基であり、置換基の数は1～5の整数である。具体的にはメチルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。

【0036】R<sup>10</sup>～R<sup>16</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、又は有機メタロイド基から選ばれるものであり、具体的には、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-メチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル基、F、Cl、Br、I等が挙げられる。

【0037】化合物(1)又は(2)の中では、M<sup>1</sup>又はM<sup>2</sup>がホウ素であるものが特に好ましく、化合物(1)の中では、具体的には、下記のものが特に好ましい。

【0038】LがM<sup>3</sup>の化合物としては、テトラフェニルボレート銀、テトラフェニルボレートナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートリチウム、

テトラキス(ペンタフルオロテルルオキシ)ボレート銀、テトラフルオロボレート銀、テトラフルオロヒ素酸銀、テトラフルオロアンチモン酸銀等が挙げられる。

【0039】LがM<sup>4</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>の化合物としては、テトラフェニルボレートフェロセニウム、テトラフェニルボレートマンガン(テトラフェニルボルフィリン)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートデカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートシアノフェロセニウム等が挙げられる。

【0040】LがE<sup>1</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>の化合物としては、テトラフェニルボレートトリチル、テトキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリチル、テトラフェニルボレートトメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートベンジルジメチルスルホニウム等が挙げられる。

【0041】LがE<sup>2</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>の化合物としては、テトラフェニルボレートアンモニウム、テトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフェニルボレートピロリニウム、テトラフェニルボレート2, 5-ジメチルピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートモノメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートテトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートテトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートジメチル(p-プロモアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(p-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(N-メチルピリジニ

ウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(オ-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス

【0042】(ペンタフルオロフェニル)ボレート(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート2, 5-ジメチルピロリニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレートジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロヒ素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル))フェニルボレートジメチルアニリニウム、テトラキス(3-(1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル))フェニルボレートジメチルアニリニウム、テトラキス(3-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル))フェニルボレートジメチルアニリニウム、テトラキス(3, 5-ビス(2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニルボレートジメチルアニリニウム、テトラフェニルボレートテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルボレートベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアニリニウム、テトラフェニルボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルピリジニウム、テトラフェニルボレートベンジルピリジニウム、テトラフェニルボレートメチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートメチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートベンジルピリジニウム等が挙げられる。

【0043】化合物(2)の中では、具体的には、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル))フェニルホウ素、トリス3-(1-メトキシ-2, 2, 2-トリフル

オロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル))フェニルホウ素、トリス(3-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)-5-(トリフルオロメチル))フェニルホウ素、トリス(3, 5-ビス(2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニルホウ素、トリフェニルホウ素、トリス(ペンタフルオロテルオキシ)ホウ素等が特に好ましい。

【0044】本発明では、これらのクロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物及び化合物(1)又は(2)からなるクロム系触媒が活性種となって $\alpha$ -オレフィンの低重合が起こる。本発明における化合物(1)又は(2)の作用については現在のところ明らかではないが、先にも述べたように、従来から化合物(1)又は(2)は、高活性に $\alpha$ -オレフィンの重合体または高選択的に $\alpha$ -オレフィンの二量体を得る目的に用いられてきた事実がある。これに対して、本発明では化合物(1)又は(2)を用いているにもかかわらず、分子量の充分大きなポリ $\alpha$ -オレフィンおよび $\alpha$ -オレフィン二量体の生成量が少なく $\alpha$ -オレフィンの三量化反応が選択的に進行している実験事実から考えると、触媒活性種あるいはその前駆体の活性化に化合物(1)又は(2)が寄与しているものと考えられる。

【0045】本発明においては、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うが、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うことが好ましい。かかる特定の接触態様を用いることにより、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0046】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、

- ①アミン、アルキルアルミニウム化合物及び化合物(1)又は(2)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、及びクロム化合物を導入する方法、
- ②クロム化合物、化合物(1)又は(2)及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
- ③クロム化合物及び化合物(1)又は(2)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、
- ④アルキルアルミニウム化合物及び化合物(1)又は(2)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びクロム化合物を導入する方法、
- ⑤クロム化合物及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、アルキルアルミニウム化合物、及び化合物(1)



又は(2)を導入する方法、

⑥アルキルアルミニウム化合物及びアミンを含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物、及び化合物(1)又は(2)を導入する方法、

⑦アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物、アミン、及び化合物(1)又は(2)を導入する方法、

⑧クロム化合物を含む溶液中に、化合物(1)又は(2)、 $\alpha$ -オレフィン、アミン、及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、

⑨クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物、化合物(1)又は(2)、及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法等が考えられる。

【0047】また、低重合反応開始前に予めクロム化合物、アルキルアルミニウム化合物、及び化合物(1)又は(2)を含む溶液を調製する場合であっても、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物のいずれか一方を予め化合物(1)又は(2)と接触させてから、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物を接触させることで、上記の接触態様が維持される。

【0048】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においてもかかる態様が維持されることを意味する。

【0049】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ明らかではないが、次の様に推定される。

【0050】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、かかる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0051】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換又は非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0052】本発明において用いられる溶媒としては、

ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0053】また、溶媒として、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。溶媒用としては、炭素数が4~30の $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。特に、溶媒としては直鎖状飽和炭化水素が好ましい。

【0054】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常50mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1mol以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1000mol、更に好ましくは0.01~1000molの範囲とされる。また、一般式(1)又は(2)で表される化合物の使用量としては、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1000mol、更に好ましくは0.01~1000molの範囲とされる。

【0055】本発明における反応温度は、通常0~250℃であり、好ましくは0~150℃である。反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.1~6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させると、触媒活性の向上が認められるという点で好ましい。

【0056】本発明において、副生ポリマーは粉末状の形態を有しているため、従来の溶融状ポリマーの分離に比べて極めて容易に分離除去することが出来る。しかも、プロセス配管の内壁へ副生ポリマーが付着するのを防止することが出来るため、配管の閉塞や伝熱係数の低下などの問題も回避することが出来る。回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製されるが、精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を

高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから1-ヘキセンの純度の高いヘキセンを工業的に製造することが出来る。

#### 【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0058】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空室素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン(45ml)、トリエチルアルミニウム(0.400mmol)のn-ヘプタン溶液、ピロール(0.060mmol)のn-ヘプタン溶液の順にオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶液化したクロム(III) 2-エチルヘキサノエート(10mg、0.021mmol)とトリスペンタフルオロフェニルホウ素B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(10mg、0.020mmol)を仕込んだ。n-ヘプタンの全量は50mlであった。

【0059】まず、オートクレーブを100℃に加熱し、次いで、100℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm<sup>2</sup>となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm<sup>2</sup>に、温度を100℃に維持した。15分後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0060】オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示す。

#### 【0061】実施例2および3

エチレンとクロム系触媒との接触方法を変更するため、n-ヘプタン、トリスペンタフルオロフェニルホウ素、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、ピロールのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に仕込み、n-ヘプタンにて溶液化したクロム(III)(2-エチルヘキサノエート)を触媒フィード管に仕込み、ホウ素化合物の添加量を表1のように変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。n-ヘプタンの全量は50mlであった。結果を表1に示す。

#### 【0062】実施例4

エチレンとクロム系触媒との接触方法を変更するため、n-ヘプタン、トリスペンタフルオロフェニルホウ素、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、ピロールのn-ヘプタン溶液、n-ヘプタンにて溶液化したクロム(III)2-エチルヘキサノエートの順にオートクレーブに仕込み、次いで、エチレンを導入することによりエチ

レンの低重合を開始させたこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。n-ヘプタンの全量は50mlであった。結果を表1に示す。

#### 【0063】実施例5

エチレンとクロム系触媒との接触方法を変更するため、n-ヘプタン、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、トリスペンタフルオロフェニルホウ素をオートクレーブ胴側に仕込み、n-ヘプタンにて溶液化したクロム(III)(2-エチルヘキサノエート)、ピロールのn-ヘプタン溶液を触媒フィード管に仕込んだこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。n-ヘプタンの全量は50mlであった。結果を表2に示す。

#### 【0064】実施例6~11

反応条件を表2及び3のように変更したこと以外は実施例4と同様に反応を行った。結果を表2及び3に示す。

#### 【0065】実施例12

実施例4と同様にして、トリエチルアルミニウム、トリスペンタフルオロフェニルホウ素(50mg、0.100mmol)、クロム(III)(2-エチルヘキサノエート)、ピロールをオートクレーブに仕込んだ。水素を3.5Kg/cm<sup>2</sup>導入し、オートクレーブを100℃に加熱した。100℃でエチレンを触媒フィード管より導入したところ、エチレンの重合が開始した。エチレンを全圧が40Kg/cm<sup>2</sup>まで導入し以後全圧40Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100℃を維持した。結果を表3に示す。

#### 【0066】実施例13

<クロム化合物-2の製造>クロム(III)アセチルアセトナート(2.55g、7.3mmol)のトルエン(15ml)溶液に、別途調製した粉末状のリチウムピロライド(1.60g、21.9mmol)のトルエン(5ml)懸濁液を窒素雰囲気下、室温にて加えた。反応混合物をゆっくりと100℃に加熱し、その温度を維持したまま25時間攪拌を続けた。反応混合物を室温まで冷却した後、溶媒を減圧下に留去し、赤茶色の粉末を4.15g得た。この粉末の元素分析の結果は以下のとおりであった。

Cr: 9.1%; C: 57.0%; H: 5.9%; N: 7.4%

150℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空室素置換した。n-ヘプタン、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に仕込み、一方、トリスペンタフルオロフェニルホウ素(50mg、0.100mmol)、n-ヘプタンにてスラリー化した上記のクロム化合物-2を触媒フィード管に仕込んだこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表4に示す。

#### 【0067】実施例14

トリスペンタフルオロフェニルホウ素(50mg、0.100mmol)の代わりにテトラキス(ペンタフルオ

ロフェニル) ポレートジメチルアニリニウム (80 mg, 0.100 mmol) を用い、*n*-ヘプタン、トリエチルアルミニウムの *n*-ヘプタン溶液をオートクレープ胴側に仕込み、一方、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポレートジメチルアニリニウム、*n*-ヘプタンにてスラリー化したクロム化合物-2 を触媒フィード管に仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 4 に示す。

#### 【0068】比較例 1

10 ホウ素化合物を添加せず、反応時間を 1 Hr としたこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 5 に示す。

#### 【0069】比較例 2

ホウ素化合物を添加せず、反応時間を 1 Hr としたこと以外は、実施例 13 と同様に反応を行った。結果を表 5 に示す。

【0070】各表中、溶媒種類の「HP」は *n*-ヘプタンを表し、Cr 化合物種類の「Cr-1」はクロム(II) 2-エチルヘキサノエート、「Cr-2」は実施例 13 で合成したクロム化合物を表す。また、ホウ素化合物種類の「B-1」は、トリスペンタフルオロフェニル\*

\*ホウ素、「B-2」は、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートジメチルアニリニウムを表す。

【0071】また、各表中、「接触方法 A」は、アルキルアルミニウム化合物及びピロールを含む溶液中にクロム化合物、ホウ素化合物及び  $\alpha$ -オレフィンを導入する方法、「接触方法 B」は、アルキルアルミニウム化合物、ピロール及びホウ素化合物を含む溶液中にクロム化合物及び  $\alpha$ -オレフィンを導入する方法、「接触方法 C」は、ホウ素化合物、アルキルアルミニウム化合物、ピロール、クロム化合物の順に仕込んだ溶液中に  $\alpha$ -オレフィンを導入する方法、「接触方法 D」は、アルキルアルミニウム化合物及びホウ素化合物を含む溶液中にクロム化合物、ピロール及び  $\alpha$ -オレフィンを導入する方法、「接触方法 E」は、アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にクロム化合物、ピロール、ホウ素化合物及び  $\alpha$ -オレフィンを導入する方法を表し、触媒効率の単位は、 $\text{g-}\alpha\text{-オレフィン}/1\text{g-クロム化合物}$ 、触媒活性の単位は、 $\text{g-}\alpha\text{-オレフィン}/1\text{g-クロム}\cdot\text{Hr}$  である。

#### 【0072】

#### 【表 1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
溶媒種類 (量:ml)	HP(50)	HP(50)	HP(50)	HP(50)
Cr 化合物種類	Cr-1	Cr-1	Cr-1	Cr-1
Cr 化合物量 (mg)	10	10	10	10
Cr 化合物 (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021
ピロール (mmol)	0.060	0.060	0.060	0.060
Et <sub>3</sub> Al (mmol)	0.400	0.400	0.400	0.400
ホウ素化合物種類	B-1	B-1	B-1	B-1
ホウ素化合物量 (mmol)	0.020	0.020	0.100	0.020
反応温度 (°C)	100	100	100	100
エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35	35	35
反応時間 (Hr)	0.25	0.25	0.25	0.25
接触方法	A	B	B	C
<生成物量(g)>	14.4	14.4	38.0	13.7
<組成分布(wt%)>				
C <sub>4</sub>	1.7	1.9	0.2	1.4
C <sub>6</sub> 全体	79.5	74.5	83.2	80.3
C <sub>6</sub> 中の 1-hexene 含量(wt%)	94.6	94.6	94.4	94.9
C <sub>8</sub>	2.7	3.0	0.5	2.1
C <sub>10-20</sub>	13.9	17.9	15.2	14.0
C <sub>22-30</sub>	1.4	2.0	0.5	1.3
Wax	0.0	0.0	0.0	0.0
副生 PE	0.5	0.3	0.3	0.7
<触媒効率>	1439	1439	3799	1367
<触媒活性>	53313	53328	140699	50616

#### 【0073】

#### 【表 2】

	実 施 例			
	5	6	7	8
溶媒種類 (量:ml)	HP (50)	HP (50)	HP (50)	HP (50)
Cr化合物種類	Cr-1	Cr-1	Cr-1	Cr-1
Cr化合物量 (mg)	10	10	10	10
Cr化合物 (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021
ピロール (mmol)	0.060	0.060	0.060	0.060
Et <sub>3</sub> Al (mmol)	0.400	0.400	0.400	0.400
ホウ素化合物種類	B-1	B-1	B-1	B-1
ホウ素化合物量 (mmol)	0.020	0.100	0.100	0.060
反応温度 (°C)	100	60	45	100
エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35	35	35
反応時間(Hr)	0.25	0.25	0.25	0.25
接触方法	D	D	D	D
<生成物量(g)>	19.1	23.0	24.7	33.2
<組成分布(wt%)>				
C <sub>4</sub>	1.2	0.3	0.7	0.3
C <sub>6</sub> 全体	79.1	85.5	81.8	82.8
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量(wt%)	94.4	95.3	94.8	94.2
C <sub>8</sub>	1.9	0.7	0.9	0.6
C <sub>10-20</sub>	15.7	11.3	14.3	15.2
C <sub>22-30</sub>	1.1	0.3	0.4	0.5
Wax	0.0	0.1	0.2	0.1
副生PE	0.7	1.8	1.8	0.5
<触媒効率>	1910	2302	2476	3318
<触媒活性>	70729	85272	91720	122885

【0074】

【表3】

	実 施 例			
	9	10	11	12
溶媒種類 (量:ml)	HP (50)	HP (50)	HP (50)	HP (50)
Cr化合物種類	Cr-1	Cr-1	Cr-1	Cr-1
Cr化合物量 (mg)	10	10	10	10
Cr化合物 (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021
ピロール (mmol)	0.060	0.060	0.060	0.060
Et <sub>3</sub> Al (mmol)	0.400	0.400	0.200	0.400
ホウ素化合物種類	B-1	B-1	B-1	B-1
ホウ素化合物量 (mmol)	0.004	0.004	0.004	0.004
反応温度 (°C)	100	100	100	100
エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	70	35	35(H <sub>2</sub> 3.5KG)
反応時間(Hr)	0.25	0.25	0.25	0.25
接触方法	D	D	D	D
<生成物量(g)>	6.7	15.9	3.9	14.9
<組成分布(wt%)>				
C <sub>4</sub>	2.4	3.5	3.6	1.9
C <sub>6</sub> 全体	78.7	78.2	79.4	78.8
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量(wt%)	94.5	95.0	94.3	92.0
C <sub>8</sub>	3.5	3.9	3.6	2.2
C <sub>10-20</sub>	14.2	13.9	12.2	16.7
C <sub>22-30</sub>	1.1	0.5	0.8	0.4

21				22
W a x	0.1	0.0	0.1	0.0
副生 P E	0.1	0.1	0.3	0.1
<触媒効率>	667	1588	386	1488
<触媒活性>	24711	58797	14303	55111

【0075】

【表4】

	実 施 例	
	1 3	1 4
溶媒種類 (量:ml)	HP (50)	HP (50)
Cr化合物種類	Cr-2	Cr-2
Cr化合物量 (mg)	10	10
Cr化合物 (mmol)	—	—
ピロール (mmol)	—	—
Et <sub>3</sub> Al (mmol)	0.400	0.400
ホウ素化合物種類	B-1	B-2
ホウ素化合物量 (mmol)	0.100	0.100
反応温度 (℃)	100	100
エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35
反応時間(Hr)	0.25	0.25
接触方法	E	E
<生成物量(g)>	27.5	4.6
<組成分布(wt%)>		
C <sub>4</sub>	0.4	3.7
C <sub>6</sub> 全体	80.9	60.6
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量(wt%)	95.3	94.5
C <sub>8</sub>	0.8	4.3
C <sub>10-20</sub>	15.5	15.1
C <sub>22-30</sub>	0.9	3.7
W a x	0.0	0.0
副生 P E	1.2	10.8
<触媒効率>	2751	461
<触媒活性>	100042	16769

【0076】

【表5】

	比 較 例	
	1	2
溶媒種類 (量:ml)	HP (50)	HP (50)
Cr化合物種類	Cr-1	Cr-2
Cr化合物量 (mg)	10	10
Cr化合物 (mmol)	0.021	—
ピロール (mmol)	0.060	—
Et <sub>3</sub> Al (mmol)	0.400	0.400
ホウ素化合物種類	—	—
ホウ素化合物量 (mmol)	—	—
反応温度 (℃)	100	100
エチレン圧 (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0
接触方法	A	E
<生成物量(g)>	8.7	4.7
<組成分布(wt%)>		
C <sub>4</sub>	16.0	10.1
C <sub>6</sub> 全体	51.2	55.0
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量(wt%)	93.3	93.7
C <sub>8</sub>	11.3	8.9
C <sub>10-20</sub>	21.0	21.1
C <sub>22-30</sub>	0.5	2.8
W a x	0.0	0.0
副生 P E	0.1	2.1
<触媒効率>	870	470
<触媒活性>	8053	5165

【0077】

【発明の効果】本発明方法によれば、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンを低重合させて、選択的に三量体を主体とした生成物、特に1-ヘキセンの純度の高いヘキセンを高収率で得ることができ、かつ、高分子量重合体の生成を抑制することができるため、多大な工業的利益を提供する。